

04. 3. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

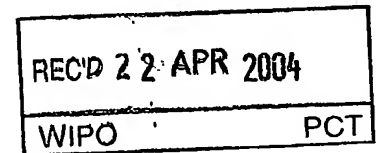
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月28日

出願番号
Application Number: 特願2003-091763
[ST. 10/C]: [J P. 2003-091763]

出願人
Applicant(s): ステラケミファ株式会社

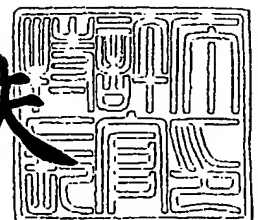


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 HCI027

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 5/00

【発明の名称】 フッ化物中の不純物（色中心）分析方法及び単結晶育成
用材料の製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘 2 - 6 - 7

 【氏名】 福田 承生

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株
式会社内

 【氏名】 菊山 裕久

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株
式会社内

 【氏名】 里永 知彦

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府泉大津市臨海町 1 丁目 4 1 番地ステラケミファ株
式会社内

 【氏名】 正神 和彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000162847

 【氏名又は名称】 ステラケミファ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722036

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化物中の不純物（色中心）分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化物からなる材料に X 線を照射し、該 X 線の照射の前後における該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物（色中心）を分析することを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 2】 前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか 1 種であることを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 3】 前記 X 線照射前にアニールを行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 4】 前記アニールは 3 0 0 ～ 4 0 0 ℃で行うことを特徴とする請求項 3 記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 5】 前記アニールは 3 0 分～ 2 時間行うことを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 6】 前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 7】 前記照射時間は 5 分以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 8】 前記 X 線は、加速電圧 2 0 k V 以上、電流 1 0 m A 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 9】 前記 X 線の照射を複数回行うことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載のフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 1 0】 前記材料は、単結晶育成工程の前工程である熔融工程で得られた材料であることを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法。

【請求項 1 1】 前記不純物は酸化物、水分などによって形成される色中心であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項記載のフッ化物中の不

純物（色中心）分析方法。

【請求項 12】 フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である熔融工程において、熔融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純物（色中心）を請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の分析方法で分析し、分析結果に基づきスカベンジャーの添加条件を決定することを特徴とする単結晶育成用材料の製造方法。

【請求項 13】 前記フッ化物はフッ化バリウム（ BaF_2 ）であり、前記スカベンジャーはフッ化鉛（ PbF_2 ）であることを特徴とする請求項 12 記載の単結晶育成用材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はフッ化物中の不純物（色中心）分析方法及び単結晶育成用材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体素子の高集積化に伴い、リソグラフィー用光源も短波長化され、 ArF エキシマレーザー（ 193 nm ）、 F_2 エキシマレーザー（ 157 nm ）が用いられる。そのリソグラフィー工程における露光装置であるステッパー用の光学材料には、短波長域で透過性の高いフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物単結晶が有用されている。フッ化物単結晶育成の前工程である熔融工程では、粉末原料を熔融してブロック状にすることにより、るつば内の占有体積を低減し、大型単結晶育成に必要な原料仕込み量を確保できる。また同時に熔融工程では通常スカベンジャーと呼ばれるフッ素化材を投入し、原料中に残存や生成される水分や酸化物を除去することにより高純度化が図られる。

【0003】

高純度化の確認分析として不純物分析を行い、スカベンジャー成分の残存状況、酸素濃度等が実施されているが、特に肝心の酸素濃度によるスカベンジャー効力の確認、比較が困難であり、この条件の確認は単結晶にしてからの光学物性評

価で実施されるため、非常に効率が悪い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、極めて簡単にフッ化物中の不純物（色中心）を分析することが可能なフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供することを目的とする。

【0005】

スカベンジャーの添加による効果を最終単結晶にする前において評価することが可能となるフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、フッ化物からなる材料にX線を照射し、該X線の照射の前後における該材料の光透過率を比較することにより該材料中の不純物（色中心）を分析することを特徴とするフッ化物中の不純物（色中心）分析方法である。

【0007】

前記フッ化物は、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムのいずれか1種であることを特徴とする。

【0008】

前記X線照射前にアニールを行うことを特徴とする。アニールを行うことにより捕獲されている電子等を元の準位に戻し、初期状態にする。これにより、不純物（色中心）による影響のみを判断することが可能となる。

【0009】

前記アニールは300～500℃で行うことを特徴とする。

【0010】

前記アニールは30分～2時間行うことを特徴とする。

【0011】

前記材料の表面は鏡面研磨面であることを特徴とする。

【0012】

前記照射時間は5分以上であることを特徴とする。

【0013】

前記X線は、加速電圧20kV以上、電流10mA以上であることを特徴とする。加速電圧20kV以上として発生させたX線を用いることにより、より高精度に耐X線特性を調べる事ができる。

【0014】

前記X線の照射を複数回行うことを特徴とする。

【0015】

前記材料は、単結晶育成工程の前工程である溶融工程で得られた材料であることを特徴とする。

【0016】

前記不純物は酸化物、水分などによって形成される色中心であることを特徴とする。

【0017】

フッ化物からなる単結晶の育成工程の前工程である溶融工程において、溶融状態のフッ化物の一部を取り出して分析試料とし、該分析試料中の不純物（色中心）を上記分析方法で分析し、分析結果に基きスカベンジャーの添加条件を決定することを特徴とする。

前記フッ化物はフッ化バリウム（ BaF_2 ）であり、前記スカベンジャーはフッ化鉛（ PbF_2 ）であることを特徴とする。

【0018】

【作用】

本発明は、単結晶育成工程の前工程である溶融工程で得られたフッ化物原料例えばフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等にX線を照射し、その前後の透過率を測定することにより、得られたダメージ耐性評価を基に最適なスカベンジャー添加条件を決定することが可能であることを見出した。

【0019】

フッ化物中に不純物が残存する場合に耐X線特性は劣化する。耐X線特性は、X線照射を行い、X線照射の前後における光透過率の変化を測定することにより判断することができる。

【0020】

光透過率の変化は次式で定める $\mu(\lambda)$ により評価すればよい。

【0021】

$$\mu(\lambda) = 1 / \ln(T_0(\lambda) / T_{irr}(\lambda))$$

μ : 光吸収係数

T_0 : X線照射前の光透過率

T_{irr} : X線照射後の光透過率

使用するX線(波長: 0.05~0.25nm)としては、白色X線でもよいし特性X線でもよい。

【0022】

耐X線特性を劣化させる不純物(色中心)の種類は、フッ化物材料によっても異なる。スカベンジャーの成分自体が不純物となることもある。

【0023】

どのスカベンジャーが好適かを調べる場合、スカベンジャーを添加し、熔融後得られた試料をサンプリングし、サンプリングした試料にX線を照射し、照射前後の光透過率を測定すればどのスカベンジャーが好適かを知ることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

その方法は、リソグラフィー用に開発された粉末フッ化物原料、例えばフッ化カルシウムを高純度カーボンるつぽに仕込み、高真空排気装置が設置している雰囲気制御が可能な抵抗加熱型熔融炉にて熔融する。まず、原料を仕込んだ後、高真空排気を行い、真空度が 1×10^{-3} Pa以下になるのを確認してから加熱を開始し、熔融する。固体スカベンジャーであるフッ化鉛、フッ化亜鉛等を使用するときは、終了するまで高真空下で実施する。また気体スカベンジャー CF_4 等を用いる場合は、例えば熔融する前に CF_4 ガスを注入する。

【0025】

こうして得られた無色透明な熔融原料を、所定の大きさに切断し、鏡面研磨をする。このサンプルを捕獲されている電子等を元の準位に戻し、初期状態にする

ため 400℃ で 1 時間アニールを実施（昇降温に各 2 時間）する。

【0026】

つぎに、可視紫外分光器にて 190～800 nm の初期透過率を測定する。その後、X 線を照射条件 1 にて照射する。照射後すぐに同分光器にて透過率を測定後、照射条件 2 にて X 線を照射する。また、すぐに透過率を測定した後、照射条件 3 にて X 線を照射し、再び透過率を測定する。

【0027】

こうして得られた測定結果を下記式に代入し、吸収係数を求め、グラフ化する。

【0028】

$$\mu(\lambda) = 1 / \ln(T_0(\lambda) / T_{irr}(\lambda))$$

μ : 光吸収係数

T_0 : X 線照射前の光透過率

T_{irr} : X 線照射後の光透過率

表 1 に X 線照射条件例を示す。

【0029】

【表 1】

	Voltage/kV	Current/mA	Radiation time
D1	25	15	10min.
D2	25	30	30min.
D3	35	40	30min.

【0030】

【実施例】

（実施例 1）

高純度フッ化カルシウム粉末原料を、スカベンジャーに PbF_2 を用いた場合と、スカベンジャーを用いない場合の 2 条件にて熔融サンプルを育成した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した。その結果が図 1 である。これより、明らかにスカベンジャーに PbF_2 を使用した場合、ダメージ耐性の良い結晶が得ら

れることがわかる。スカベンジャーを用いていない場合は、 CaF_2 特有の色中心である F センター (375 nm)、 F_2 センター (550 nm) が顕著に観察できる。

【0031】

(実施例 2)

高純度フッ化バリウム粉末原料を、スカベンジャーに PbF_2 を用いて溶融サンプルを育成した。 PbF_2 の添加濃度は、0.5, 1, 2, 3, 4, 5 wt % の各条件にて実施した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が図 2 である。これより、各添加濃度によるダメージ耐性の傾向は見られなかった。

【0032】

(実施例 3)

高純度フッ化バリウム粉末原料を、スカベンジャーに ZnF_2 を用いて溶融サンプルを育成した。 ZnF_2 の添加濃度は、0.5, 1, 2, 3, 4, 5 wt % の各条件にて実施した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が図 3 である。これより各添加濃度による傾向が見られる。残存 Zn 濃度を測定したところ表 2 のようになり、残存していることが確認され、これがダメージ耐性に大きく影響していることが確認された。

【0033】

(実施例 4)

高純度フッ化バリウム粉末原料とやや品質が落ちるもの (B) 粉末原料をスカベンジャーに CF_4 を使用して、溶融サンプルを育成した。これらのサンプルを X 線ダメージ評価した結果が図 4 である。これより高純度フッ化バリウムを使用した場合、(B) よりダメージ耐性が良い結果となり、不純物による影響が確認できた。

【0034】

(実施例 5)

実施例 2, 3, 4 より、フッ化バリウムのスカベンジャー条件を検討した結果、図 5 より PbF_2 を使用したときが、最もダメージ耐性が高いことが確認できる。

【0035】

【表 2】

添加濃度	0.5wt% ZnF ₂	1wt% ZnF ₂	2wt% ZnF ₂	3wt% ZnF ₂	4wt% ZnF ₂	5wt% ZnF ₂
Zn	0.1	0.4	0.6	1.0	1.2	0.8

(ppm)

【0036】

【発明の効果】

本発明により、フッ化物溶融原料において、生産性を加味したスカベンジャー添加条件等の溶融条件の敏速な最適化が、不純物分析、溶融プログラム等を有機的に絡めることにより、可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

フッ化カルシウムにおける X 線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

【図 2】

スカベンジャー（フッ化鉛）添加時のフッ化バリウムにおける X 線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

【図 3】

スカベンジャー（フッ化亜鉛）添加時のフッ化バリウムにおける X 線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

【図 4】

粉末原料の純度が異なるフッ化物（フッ化バリウム）にスカベンジャー（四フッ化炭素）を添加した場合における X 線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

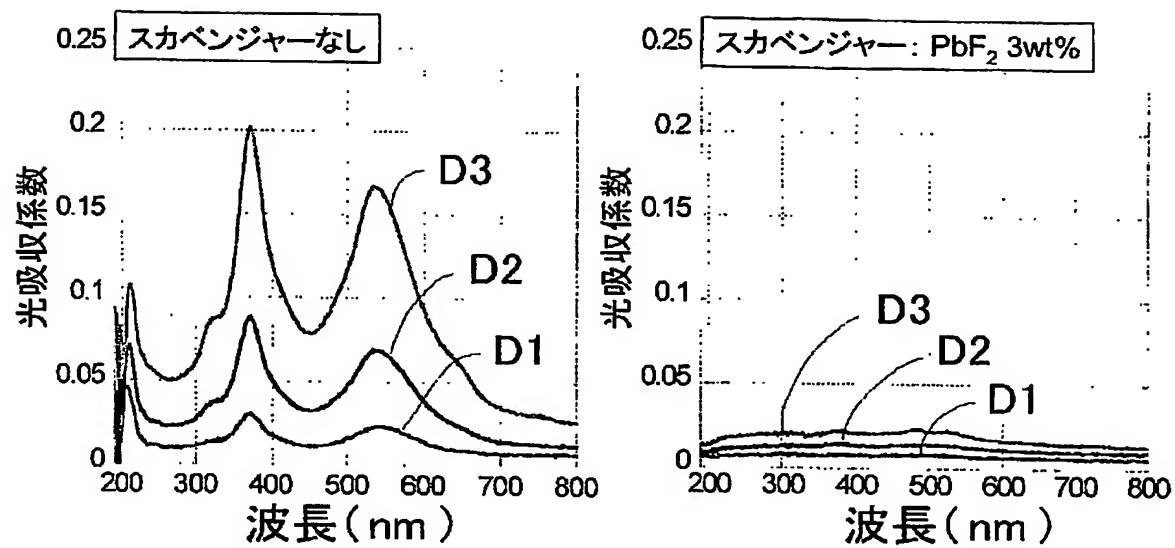
【図 5】

各種スカベンジャーを添加した場合のフッ化物（フッ化バリウム）における X

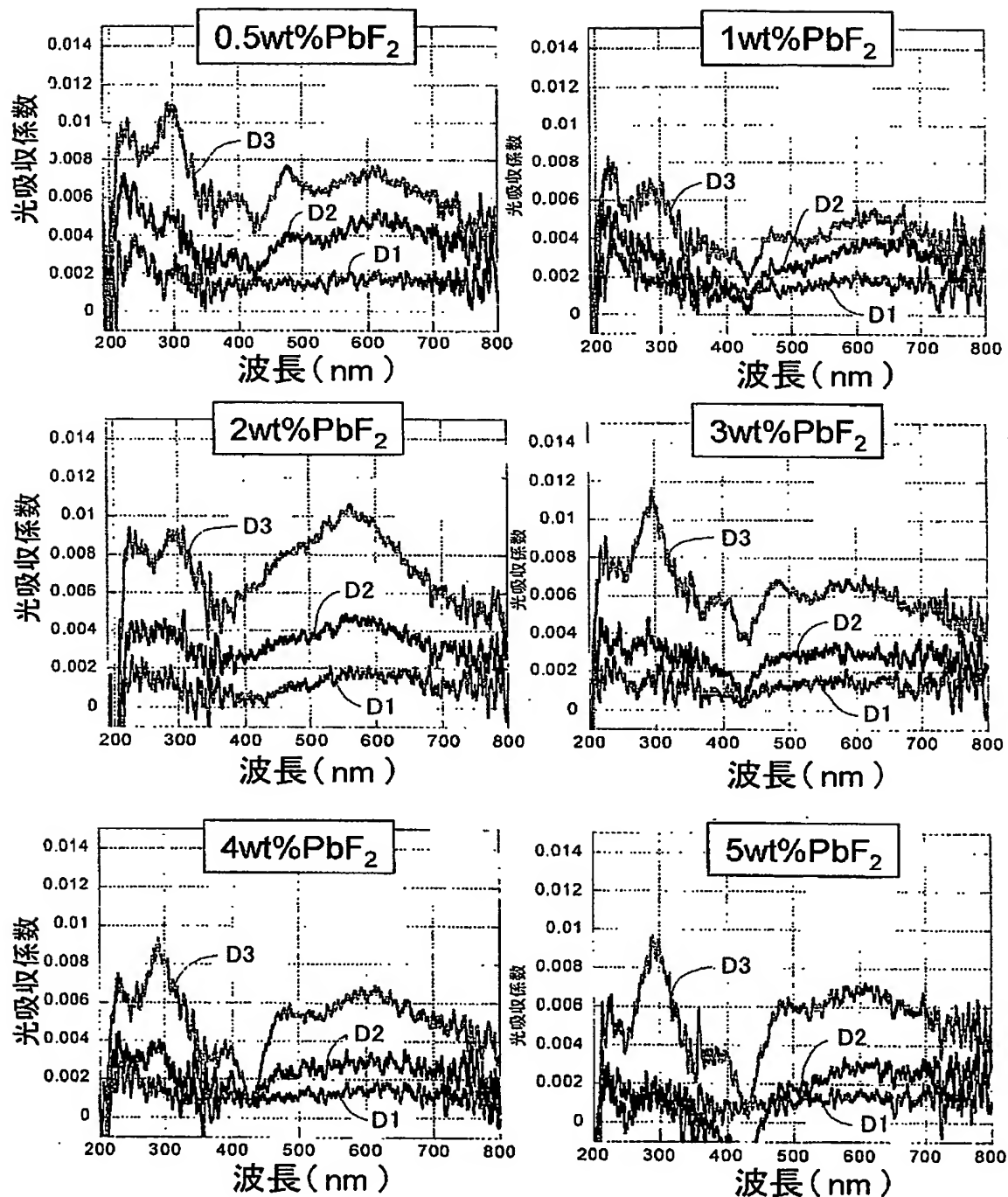
線照射による光透過率の変化を示すグラフである。

【書類名】 図面

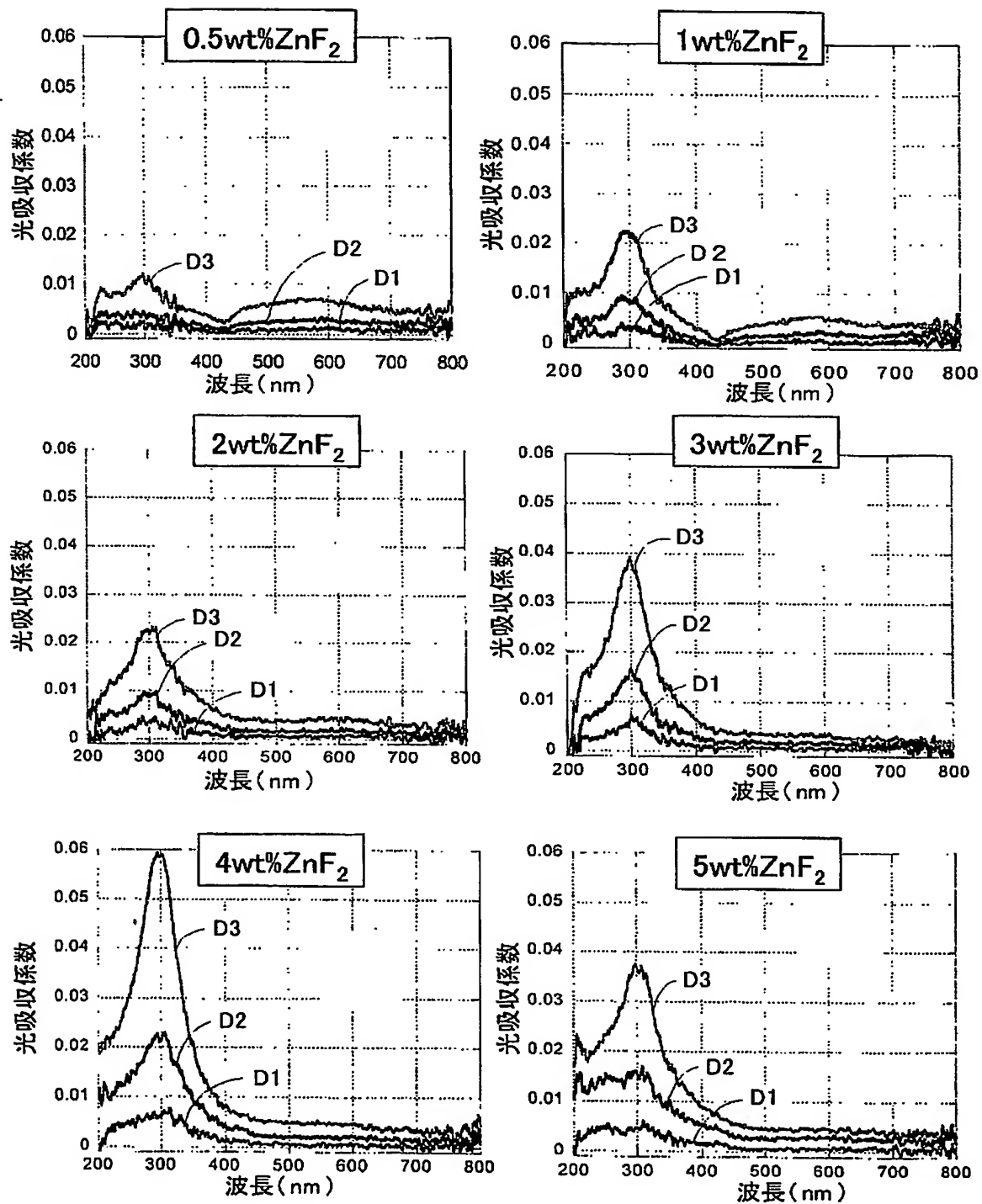
【図 1】



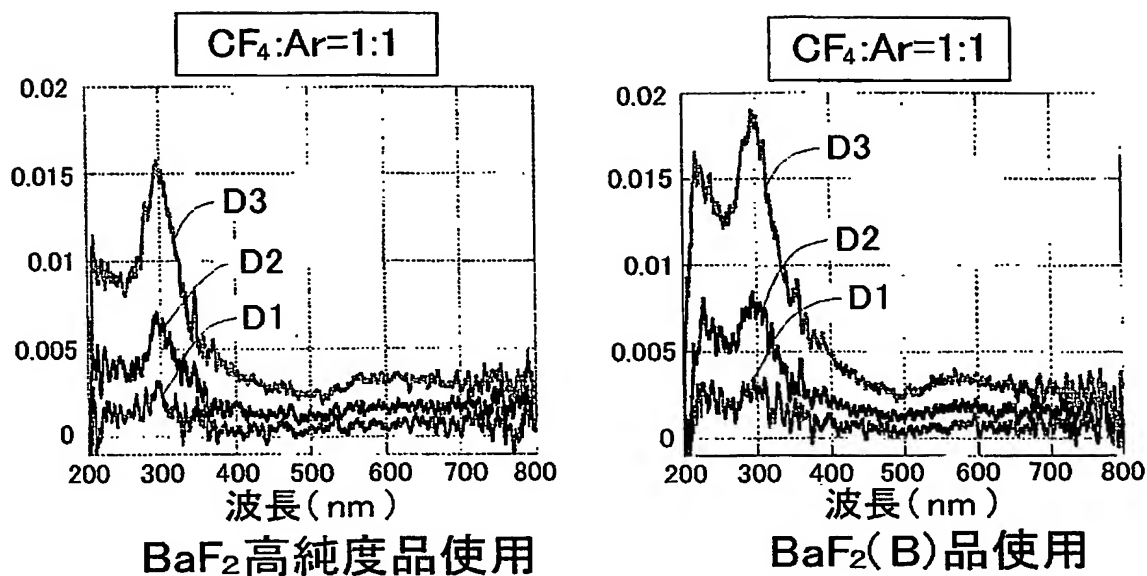
【図 2】



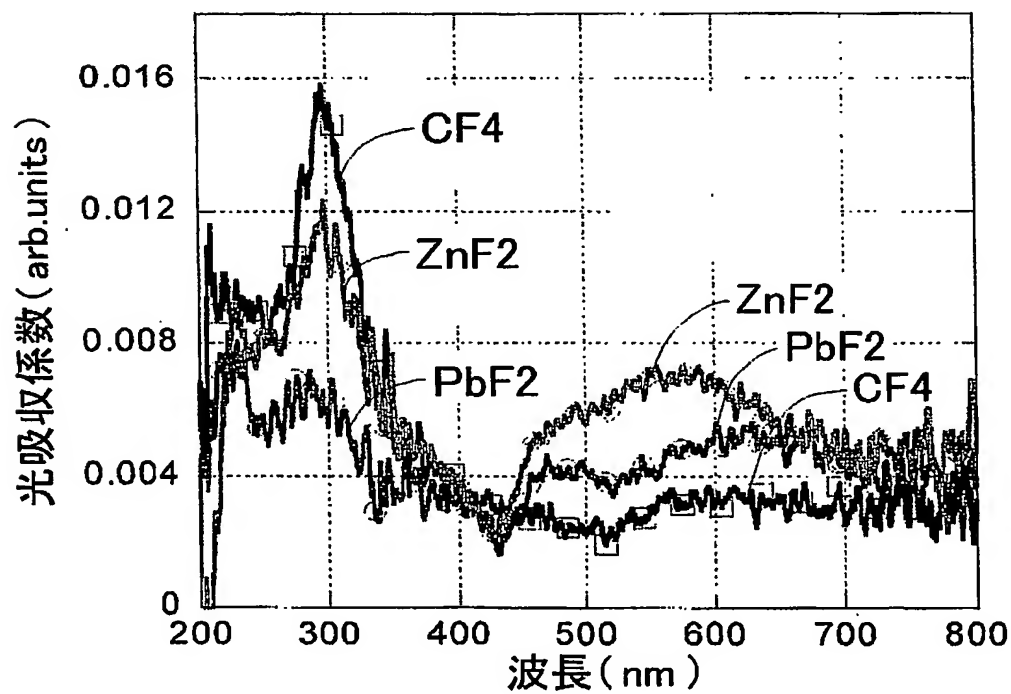
【図 3】




【図 4】



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極めて簡単にフッ化物中の不純物（色中心）を分析することが可能なフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供すること。スカベンジャーの添加による効果を最終単結晶にする前において評価することが可能となるフッ化物中の不純物（色中心）分析方法を提供すること。

【解決手段】 得られた溶融原料にX線を照射し、その前後の透過率を測定することにより、形成されたカラーセンター等の吸収ピーク等を検出する。これらをもとにスカベンジャー等の溶融条件を最適化することにより、X線ダメージが少ない単結晶育成に適した高純度溶融原料を育成することができる。

【選択図】 図1



特願 2003-091763

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000162847]

1. 変更年月日 1999年 9月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号 NMプラザ御堂筋
氏 名 ステラケミファ株式会社